



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 95/00	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/23840 (43) Date de publication internationale: 8 août 1996 (08.08.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00159</p> <p>(22) Date de dépôt international: 30 janvier 1996 (30.01.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 7/12757 30 janvier 1995 (30.01.95) JP 7/12758 30 janvier 1995 (30.01.95) JP</p> <p>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; Dépt. Propriété Industrielle, 4-8, Cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR). ENTREPRISE JEAN LEFEBVRE [FR/FR]; 11, boulevard Jean-Mermoz, F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAILLET, Jérôme [FR/JP]; KRP Résidence 115, 39, Higashlommaeda-cho, Nishishichijo, Shimogyo-ku, Kyoto 600 (JP). KOMOR-NICKI, Jacques [FR/JP]; 10-8, Hamaashiya-cho, Ashiya-shi, Hyogo 659 (JP). MIYAKI, Yoshiyuki [JP/JP]; 3-12-14, Taishogun, Otsu, Shiga 520-21 (JP). MOHRI, Hiroshi [JP/JP]; 484-271, Nishisangao, Noda-shi, Chiba 278 (JP). SHIOJIRI, Kentaro [JP/JP]; 1-25-2, Akatsutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 156 (JP). TADA, Satoshi [JP/JP]; Corpo Suglyama B-205, 797, Nase-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 245 (JP). PERRET, Patrice [FR/FR]; 7, parc</p>	<p>Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). GAZEAU, Sabine [FR/FR]; 29, rue Dareau, F-75014 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: NEEL, Henny; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: CA, CN, CZ, EE, FI, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i></p>	
<p>(54) Title: BITUMEN COMPOSITIONS</p> <p>(54) Titre: COMPOSITIONS DE BITUMES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Improved bitumen compositions containing (A) 100 parts of bitumen, (B) 0.1-10 parts of an alpha-olefin copolymer, an unsaturated epoxy and an unsaturated carboxylic acid ester, (C) 0.1-10 parts of an alpha-olefin copolymer and an unsaturated carboxylic acid ester, (D) 0-10 parts of a thermoplastic elastomer, (E) 0-10 parts of a polymer reactive with (B), and (F) 0-10 parts of an ethylene/vinyl acetate copolymer. Such bitumens are storage-stable and rut-resistant.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne des compositions améliorées de bitumes comprenant (A) 100 parties de bitume; (B) 0,1 à 10 parties d'un copolymère d'une alpha oléfine, d'un époxyde insaturé et d'un ester d'acide carboxylique insaturé; (C) 0,1 à 10 parties d'un copolymère d'une alpha oléfine et d'un ester d'acide carboxylique insaturé; (D) 0 à 10 parties d'un élastomère thermoplastique; (E) 0 à 10 parties d'un polymère réactif avec (B); (F) 0 à 10 parties d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle. Ces bitumes sont stables au stockage et résistent à l'orniérage.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Belarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITIONS DE BITUMES

5 Description

La présente invention concerne des compositions de bitumes. Les bitumes sont utiles comme matériaux d'étanchéité ou pour recouvrir les routes mais ils sont souvent trop durs en hiver et trop fluides en été. De plus, les revêtements doivent résister à la fissuration à l'orniérage et les bitumes
10 présentent une absence de gélification ; il est aussi important que les bitumes soient stables au stockage.

L'art antérieur a déjà proposé des bitumes modifiés par différents additifs.

On connaît les résines epoxy, les polyuréthanes, les caoutchoucs, les élastomères thermoplastiques et les résines thermoplastiques. Les résines epoxy
15 cependant ne sont pas assez flexibles, ce qui provoque des fissures et une faible résistance aux intempéries ; par contre, elles apportent une bonne résistance mécanique et une résistance aux alcalins. Les polyuréthanes ont une excellente élasticité mais ne résistent pas aux intempéries et aux produits chimiques et demandent un temps de réticulation trop long, ce qui est un problème difficile
20 dans le revêtement des routes.

US 5 306 750 décrit des bitumes modifiés avec des polymères ayant des groupes (méth)acrylate de glycidyle. On peut obtenir une stabilité au stockage mais la viscosité est trop élevée quand la teneur en polymère dépasse 3 %, la gélification empêche la mise en oeuvre.

25 Les modifiants du type caoutchouc peuvent être des latex ou des poudres de SBR (styrène butadiène rubber), de NR (natural rubber) et SIR (styrène isoprène rubber). C'est décrit dans les brevets JP-B-4024034, JP-B-433120, JP-B-5423691 et JP-A-17618. Les élastomères thermoplastiques peuvent être des copolymères blocs tels que les SBS (styrène butadiène styrène), SIS (styrène
30 isoprène styrène) et SEBS (SBS hydrogéné) tels que décrits dans JP-B- 59-13098. Les résines thermoplastiques peuvent être de l'EVA (copolymère éthylène - acétate de vinyle), des EEA (copolymères éthylène - acrylate d'éthyle), du polyéthylène ou du polypropylène tels que décrits dans JP-B-60 47403, JP-B- 1-15642 et JP-A-63 304059.

35 Les modifiants sont généralement utilisés en proportion de 3 à 7% en poids du bitume. Cependant, la proportion doit être plus élevée si on veut une meilleure viscosité ; par contre ceci entraîne une séparation de phase du bitume modifié c'est-à-dire du mélange de bitume et de modifiant pendant le transport ou

le stockage à haute température. Il en résulte un produit inhomogène ou une baisse de la fluidité à l'état fondu.

Les autres modifiants connus sont des epoxy thermoplastiques décrits dans JP-A-503543, JP-A-6116500 et JP-A-6-116333 et des combinaisons de polymères ayant des groupes glycidyle avec des élastomères styréniques tels que décrits dans US-5 331 028. Toutefois, ces bitumes modifiés ne sont pas assez stables au stockage. Les bitumes modifiés de la présente invention sont stables au stockage et présentent une absence de gélification bien que la viscosité ait été augmentée. Les revêtements résistent à la fissuration et à l'orniérage. Les bitumes modifiés de l'invention comprennent en poids :

- (A) 100 parties de bitume
- (B) 0,1 à 10 parties d'un copolymère d'une alpha oléfine, d'un époxyde insaturé et d'un ester d'acide carboxylique insaturé
- (C) 0,1 à 10 parties d'un copolymère d'une alpha oléfine et d'un ester d'acide carboxylique insaturé.

Le bitume (A) peut être naturel ou de synthèse, par exemple les bitumes pour revêtement de routes, les bitumes naturels, le bitume semi-soufflé, le bitume partiellement modifié avec du bitume soufflé ou toutes leurs combinaisons.

La viscosité de (A) à 60°C est par exemple comprise entre 10 et 20000 poises, de préférence, 300 à 5000 poises.

(B) est un copolymère d'une alpha oléfine comprenant au moins un époxyde insaturé et au moins un ester d'acide carboxylique insaturé.

L'époxyde insaturé peut être choisi parmi :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endocis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

Avantageusement, on utilise le (méth)acrylate de glycidyle.

L'ester d'acide carboxylique insaturé peut être par exemple un (méth)acrylate d'alkyle, le groupement alkyle pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone.

Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle utilisables sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle.

L'alpha oléfine peut être l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'isobutène, le pentène-1, l'hexène-1, le décène-1, le 4-méthylbutène-1, le 4-méthyl pentène, le 4,4-diméthylpentène-1, le vinylcyclohexane, le styrène, le méthylstyrène, le styrène substitué avec des alkyls. Avantageusement, on utilise l'éthylène.

- 5 L'époxyde insaturé peut être greffé ou copolymérisé avec l'alpha oléfine et l'ester d'acide carboxylique insaturé. On préfère la copolymérisation.

Avantageusement, (B) est un copolymère éthylène / (méth)acrylate d'alkyle dont l'alkyle a de 1 à 10 carbones / (méth)acrylate de glycidyle et contenant jusqu'à 65% en poids de (méth)acrylate et jusqu'à 10% en poids
10 d'époxyde.

De préférence, le (méth)acrylate d'alkyle est 9 à 40% de (B) et l'époxyde 0,1 à 8%.

Quant à (C), l'alpha oléfine et l'ester d'acide carboxylique insaturé peuvent être choisis parmi les même produits déjà cités pour (B).

- 15 Avantageusement, (C) est un copolymère éthylène / (méth)acrylate d'alkyle dont l'alkyle a de 1 à 10 atomes de carbone et contenant jusqu'à 65% en poids de (méth)acrylate.

De préférence, le méthacrylate est de 9 à 40% en poids de (C).

- Avantageusement, la quantité de (C) est comprise entre 4 et 10 parties,
20 de préférence 7 à 10.

Avantageusement, la quantité de (B) est comprise entre 0,5 et 4 et, de préférence, 1 à 3 parties.

Avantageusement, la quantité de (C) est 3 à 4 fois la quantité de (B).

- On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant 0 à 10 parties d'un
25 élastomère thermoplastique (D) n'ayant essentiellement pas de fonctions réactives telles que des acides ou des anhydrides.

(D) peut être choisi parmi :

- les polyoléfines élastomères telles que les éthylène/butène, les polybutènes, les éthylène/propylène, et les éthylène/diènes
- les élastomères diènes tels que les blocs styrène-butadiène-styrène (SBS), les blocs styrène-isoprène-styrène, les blocs styrène-butadiène, le polybutadiène, le transpolyisoprène et les styrènes-éthylène-butadiène-styrène
- les élastomères acryliques tels que les sels des copolymères éthylène - acide (méth)acrylique avec des métaux tels que Na, K, Zn, Ca et Mg
- les polyamides élastomères tels que les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéther
- les polyesters élastomères tels que les copolymères ayant des motifs polyéther (polytétraméthylène glycol) et des motifs rigides dérivés des diacides aromatiques et de l'éthylène glycol ou du butanediol, 1-4.

De préférence, (D) est un SBS.

Les compositions de l'invention peuvent aussi comprendre 0 à 10 parties d'un polymère (E) réactif avec (B).

- (E) peut être choisi parmi les copolymères de l'éthylène, du propylène, du butylène et du 4-méthylpentène-1 ou des polystyrènes homo ou copolymères, ces copolymères comprenant un ou des acides carboxyliques insaturés, leurs anhydrides ou leurs dérivés. De préférence, (E) est une polyalphaoléfine homo ou copolymère greffée ou copolymérisée avec un acide carboxylique insaturé, un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou leurs dérivés.

Les fonctions, greffées ou copolymérisées, représentent 0,2 à 10% en poids de (E) et de préférence 0,3 à 3%.

- Les compositions de l'invention peuvent aussi comprendre 0 à 10 parties d'un copolymère (F) éthylène/acétate de vinyle. La quantité d'acétate de vinyle peut être en poids jusqu'à 75% du copolymère (F).

La demanderesse a aussi trouvé que des combinaisons particulières du copolymère (B) ou d'un copolymère (B1) d'une alpha oléfine et d'un époxyde insaturé tel que (B1) et différent de (B) avec des produits choisis parmi (C), (D), (E) et (F) permettaient aussi d'améliorer les bitumes.

- L'alpha oléfine et l'époxyde insaturé de (B1) sont choisis parmi les mêmes que ceux de (B). (B1) peut comprendre aussi au moins un ester vinylique d'acide carboxylique saturé, tel que l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle. Les quantités d'époxyde sont les mêmes que celles de (B). Les quantités d'ester

vinyle d'acide carboxylique saturé sont les mêmes que celles d'ester d'acide carboxylique de (B).

La présente invention concerne donc aussi des bitumes modifiés comprenant

- 5 (A) 100 parties de bitume
(B) et/ou (B1) 0,5 à 4 parties
(D) 2 à 6 parties
(C) et/ou (F) 0,5 à 5 parties.

La présente invention concerne aussi des bitumes modifiés comprenant :

- 10 (A) 100 parties de bitume
(B) et/ou (B1) 0,5 à 4 parties
(E) 0,5 à 4 parties
(D) 2 à 6 parties
(C) et/ou (F) 0,5 à 5 parties.

- 15 Les compositions de bitume de l'invention peuvent contenir un catalyseur qui accélère la réaction entre l'époxyde et les fonctions du bitume. On peut utiliser des amines tertiaires ou des composés organométalliques. Les amines peuvent être la triméthylamine, la benzyldiméthylamine, l'alphaméthylbenzyl diméthylamine, le diméthylaminométhylphénol, la
20 stéaryldiméthylamine, la triéthanolamine, le tri(hydroxyméthyl)aminométhane, le tris(diméthylaminométhyl)phénol, la s-triazine et le triallylcyanurate. Les composés organométalliques peuvent être l'octanate de plomb, le naphthénate de plomb, le tétra-sec.butylditanate, l'octanate d'étain et le stéarate de zinc.

25 **Exemples**

On désigne par EBA 30/02 un copolymère éthylène / acrylate de butyle à 30 % en poids d'acrylate de MFI 2 et par EBA 35/40 un copo éthylène acrylate de butyle à 35 % en poids d'acrylate de MFI 40.

- 30 On désigne par terpo E/EAGMA un copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 24 % en poids d'acrylate, 8 % en poids de GMA et de MFI 6.

PENE désigne la pénétration d'une aiguille en 1/10 mm à 25° C selon NFT 66004.

- 35 TBA désigne la température de ramollissement bille anneau selon NFT 66008.

IP Pfeiffer désigne l'indice de pénétrabilité

$$= (\log_{10} 800 - \log_{10} \text{PENE}) / (\text{TBA} - 25)$$

5

T.ISO est la température à laquelle le module de cisaillement dynamique $G^* / \sin \delta$ est de 1 k Pa.

δ correspond à l'angle de phase entre la composante élastique G' et la composante visqueuse G'' .

10

Programme SH/RP Méthode d'essai et spécification des liants DAVID A. ANDERSON. Revue générale des routes et aérodromes no 714 Janvier 94 p. 48-52.

15

La démixtion signifie la séparation de phases observée après un stockage à hautes températures ou les phases supérieures et inférieures présentent une micromorphologie différente souvent associée à une différence de TBA d'au moins 5° C.

20

% démixtion désigne le rapport de la masse de bitume sur la masse de l'échantillon, ledit échantillon ayant subi un stockage à 165° C pendant 5 jours dans un tube en aluminium (ex. 1 et 2).

TBA haut désigne la température de ramollissement bille anneau de la phase supérieure (NF 66008) après un essai de démixtion.

TBA bas désigne celle de la phase inférieure.

Exemple 1

25

On a ajouté des polymères (B), (C) et (B) + (C) dans du bitume ...

Les résultats figurent sur le tableau 1.

30

Tableau 1

	3% Terpo E/AE/GMA	10% EBA 3002	9% EBA 3002 1% Terpo E/E/GMA	8% EBA 3002 2% Terpo E/E/GMA	7% EBA 3002 3% Terpo E/E/GMA	4,9% EBA 3002 2,1% Terpo E/E/GMA	10% EBA 35/40	7% EBA 35/40 3% Terpo E/E/GMA
PENE	72	46	44	40	43	45	61	63
TBA	54	70,5	71	72	74	68	58,5	66
IP Pleiffer	0,7	2,76	2,66	2,58	2,36	2,23	1,24	2,79
T.ISO	73	84	95	94	94	84	71	86
% DEMIXTION TBA HAUT TBA BAS	OUI (42%)	OUI	TRÈS FAIBLE: 92% Haut: 70 Bas: 77	8% Haut: 74 Bas: 74	8%	Haut: 72 Bas: 74	OUI (33%)	NON 0%

Exemple 2

On opère comme dans l'Exemple 1 avec deux bitumes différents :

- un bitume NYNAS 70/100 de pénétration à 25° C 70/100 - 1/10 mm
 - un bitume ELF de pénétration à 25° C 70/100 1/10 mm/.
- Les résultats sont sur le Tableau 2.

Tableau 2

10

BITUME	NYNAS 70/100	ELF	NYNAS 70/100	ELF
	10% EBA 35/40	10% EBA 35/40	7% EBA 35/40 3% Terpo E/EA/GMA	7% EBA 35/40 3% Terpo E/EA/GMA
PENE	61	65	63	59
TBA	58,5	64	66	68
IP Pfeiffer	1,24	2,51	2,79	2,95
T.ISO	71	78	88	83
% DEMIXTION	OUI (33%)	OUI (39%)	NON 0%	NON 0%
140°C	2200	2260	9500	7700
Viscosité (mPa.s) 160°C	930	955	4000	4200
180°C	450	470	1480	

Dans les exemples suivants, on évalue les propriétés des bitumes par les tests suivants :

15

- Wheel tracking test** : test de stabilité selon la méthode de test des revêtements de route publié par la JAPAN ROAD ASSOCIATION, indique directement la résistance au fluage du revêtement et les ornières faites par les véhicules lourds. Dans ce test, le bitume est mélangé avec une charge pour préparer un échantillon moulé (30 x 30 x 5 cm) et une roue solide de 20 cm de diamètre roule sur la surface sous une charge de 6,4 kg/cm² pour déterminer le nombre de passages jusqu'à obtenir une déformation de 1 mm.

20

Stabilité à haute température : un échantillon de bitume est introduit dans un tuyau d'aluminium de diamètre 5 cm et hauteur 50 cm et est laissé 3 jours à 170°C. Puis le tuyau est coupé à température ambiante pour obtenir deux échantillons du haut et du bas et déterminer le point de ramollissement, la pénétration d'aiguille et l'extension (à 15°C).

Exemple 3

A 100 parties de bitume de revêtement (pénétration 60/80) chauffé à 180°C, on ajoute en 2 heures (% en poids) :

- 1 partie d'un copolymère éthylène (70%) / acrylate de butyle (27%) / et méthacrylate de glycidyle (3%)
- 4 parties d'un copolymère bloc styrène butadiène styrène (SBS (KRATON 1101 de SHELL)
- 1 partie d'un copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA) à 28% d'acétate de MFI 150.

Les résultats sont sur le Tableau 3. Ils montrent l'amélioration du bitume et la stabilité à température élevée après 3 jours.

Exemple 4

On opère comme dans l'Exemple 3, mais 1 partie d'EVA est remplacée par un copolymère éthylène / acrylate de butyle à 35% d'acrylate de MFI 320.

La composition obtenue est stable.

Exemple 5

On opère comme dans l'Exemple 3, mais 1 partie de copolymère éthylène / acrylate de butyle à 35% d'acrylate est ajoutée.

La composition de bitume est améliorée.

Exemple 6

On opère comme dans l'Exemple 3, mais 1 partie de l'EVA est remplacée par 1 partie de polypropylène (APPRYL 3020 d'ELF ATOCHEM).

5 La composition de bitume est améliorée.

Exemple Comparatif 1

Dans 100 parties de bitume pour revêtement (pénétration : 60/80) chauffé à 180°C, on ajoute à 180°C en 2 heures 2 parties de KRATON 1101 (SBS de l'Exemple 3).

Le bitume obtenu a un point de ramollissement plus bas et est peu stable, il y a une grande différence entre les portions hautes et basses.

15 **Exemple Comparatif 2**

Dans 100 parties de bitume de revêtement (pénétration : 60/80) chauffé à 180°C, on ajoute 2 parties du copolymère éthylène/acrylate/GMA de l'Exemple 3 en deux heures.

20 Le bitume montre un point de ramollissement plus bas et une plus faible extension.

Exemple Comparatif 3

25 On répète l'Exemple Comparatif 1, mais 2 parties de copolymère éthylène/acrylate/GMA de l'Exemple 3 sont ajoutées.

Le bitume montre un point élevé de ramollissement, mais des particules de gel après 3 jours de stockage à 170°C.

30 **Exemple Comparatif 4**

On répète l'Exemple Comparatif 3, mais on ajoute 1 partie du copolymère éthylène/acrylate/GMA de l'Exemple 3 et 8 parties du SBS de l'Exemple 3.

35 Le bitume montre une mauvaise tenue au stockage. Les propriétés de la partie haute et de la partie basse sont très différentes.

Tableau 3

	Exemple						Exemple Comparatif				
	3	4	5	6	bitume brut		1	2	3	4	5
<u>Valeurs initiales</u>											
Point de ramollissement (°C)	80	76	89	75	50		61	54	81	97	72
Pénétration d'aiguille (1/10 mm)	39	37	37	38	51		38	62	37	34	40
Extension (15°C) (cm)	73	68	52	59	120+		54	13	62	71	103
Viscosité à 135°C (cP)	2180	1840	3020	1980	360		1440	1100	2170	5000	2200
Stabilité dynamique (fois/mm)	9500	9100	9300	10500	770		3200	--	7500	--	8200
<u>Après 3 jours à 170°C, portion haute</u>											
Point de ramollissement (°C)	95	85	100	102	--		93	56	--	100+	87
Pénétration d'aiguille (1/10 mm)	55	51	45	58	--		51	62	--	78	93
Extension (15°C) (cm)	85	75	70	78	--		100+	15	--	100+	100+
<u>Après 3 jours à 170°C, portion basse</u>											
Point de ramollissement (°C)	70	71	75	60	--		50	51	--	65	70
Pénétration d'aiguille (1/10 mm)	36	34	40	35	--		30	61	--	25	21
Extension (15°C) (cm)	40	47	48	359	--		25	13	--	10	0

Exemple Comparatif 5

Dans 100 parties de bitume de revêtement (pénétration : 60/80) chauffé à 180°C, on ajoute en 2 heures à 180°C :

- 5
- 4 parties de SBS de l'Exemple 3
 - 2 parties d'EVA de l'Exemple 3
 - 1 partie d'un copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 28,5% d'acrylate et 1,5% de MAH.

10 Le bitume a de bonnes propriétés initiales, mais n'est pas stable au stockage.

Exemple 7

Dans 100 parties de bitume de revêtement (pénétration 60/80) chauffé à 180°C, on ajoute en 2 heures à 180°C :

- 5 - 2 parties du copolymère éthylène/acrylate /GMA de l'Exemple 3
- 1 partie d'un polypropylène greffé MAH à 0,3% en poids de MAH de point VICAT 135°C et MFI 4 (230°C - 2,16 kg)
- 4 parties de KRATON 1101, SBS de l'Exemple 3.

10 Le Tableau 4 montre une amélioration du bitume et une stabilité au stockage.

Exemple 8

15 On opère comme dans l'Exemple 7, mais le polypropylène greffé a été remplacé par un autre polypropylène greffé à 1% en poids de MAH ayant un point VICAT de 146°C et un MFI de 40 (190°C - 325 g).

Le bitume est amélioré.

20 **Exemple 9**

Dans 100 parties de bitume de revêtement (pénétration : 60/80) chauffé à 180°C, on ajoute à 180°C en 2 heures :

- 1 partie du copolymère éthylène/acrylate/GMA de l'Exemple 3
- 25 - 1 partie d'un polypropylène greffé à 0,1 de MAH ayant un point VICAT de 122°C et un MFI de 4 (à 230°C - 2,16 kg)
- 4 parties de KRATON (SBS) de l'exemple 3
- 2 parties d'un copolymère éthylène/acrylate de butyle à
- 30 35 % en poids d'acrylate.

Le bitume est amélioré et la viscosité décroît.

Exemple 10

35 On répète l'Exemple 9, mais en utilisant le produit greffé de l'Exemple 8 au lieu de celui de l'Exemple 9.

Le bitume a une basse viscosité à l'état fondu.

Exemple 11

On opère comme dans l'Exemple 9, mais le produit greffé est
5 remplacé par un autre greffé qui est un EVA à 28% d'acétate greffé à 1% de
MAH. Le point VICAT est de 57°C et le MFI € (190°C - 2,16 kg).

Le bitume montre une viscosité peu élevée, une basse stabilité
dynamique.

10 **Exemple 12**

Dans 100 parties de bitume de revêtement (pénétration : 150/20)
chauffé à 180°C, on ajoute en 2 heures à 180°C :

- 2 parties du copolymère éthylène/acrylate/GMA de
15 l'exemple 3
- 1 partie du produit greffé de l'Exemple 7
- 4 parties de SBS (KRATON 1101 de l'Exemple 3).

Le bitume est amélioré et est stable après stockage à température
élevée 3 jours.

20

Tableau 4

5

	Exemple					
	7	8	9	10	11	12
<u>Valeurs initiales</u>						
Point de ramollissement (°C)	77	71	72	74	80	67
Pénétration d'aiguille (1/10 mm)	35	34	37	38	36	75
Extension (15°C) (cm)	38	42	56	62	54	49
Viscosité à 135°C (cP)	4930	3720	2120	2620	4200	2020
Stabilité dynamique (fois/mm)	13700	11400	9500	9800	8500	4700
<u>Après 3 jours à 170°C, portion haute</u>						
Point de ramollissement (°C)	79	76	85	75	90	75
Pénétration d'aiguille (1/10 mm)	36	35	44	39	46	72
Extension (15°C) (cm)	56	62	65	66	69	41
<u>Après 3 jours à 170°C, portion basse</u>						
Point de ramollissement (°C)	69	65	65	69	75	70
Pénétration d'aiguille (1/10 mm)	35	33	30	40	37	73
Extension (15°C) (cm)	44	41	30	49	35	45

REVENDEICATIONS

5

1 - Compositions améliorées de bitumes comprenant :

(A) 100 parties de bitume

(B) 0,1 à 10 parties d'un copolymère d'une alpha oléfine, d'un époxyde insaturé et d'un ester d'acide carboxylique insaturé

10

(C) 0,1 à 10 parties d'un copolymère d'une alpha oléfine et d'un ester d'acide carboxylique insaturé.

2 - Compositions améliorées selon la revendication 1, dans lesquelles

15

(B) est un copolymère éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / (méth)acrylate de glycidyle, ayant jusqu'à 65% en poids de (méth)acrylate d'alkyle dont l'alkyle a de 1 à 10 carbones, et jusqu'à 10% en poids d'époxyde.

3 - Compositions selon la revendication 1 ou 2, dans lesquelles (C) est un copolymère éthylène / (méth)acrylate d'alkyle dont l'alkyle a de 1 à 10 carbones et contenant jusqu'à 65% en poids de (méth)acrylate.

20

4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquelles la quantité de (C) est comprise entre 4 et 10 parties, de préférence 7 à 10.

25

5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles la quantité de (B) est comprise entre 0,5 et 4 parties et de préférence 1 à 3.

30

6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquelles la quantité de (C) est environ 3 à 4 fois la quantité de (B).

35

7 - Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant aussi éventuellement :

(D) 0 à 10 parties d'un élastomère thermoplastique

(E) 0 à 10 parties d'un polymère réactif avec (B)

5 (F) 0 à 10 parties d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle.

8 Compositions selon la revendication 7 dans lesquelles l'élastomère thermoplastique (D) est de préférence un copolymère bloc styrène-butadiène-styrène (SBS).

10

9. Compositions selon la revendication 7 ou 8 dans lesquelles le polymère réactif (E) réactif avec (B) est une polyalpha oléfine homo ou copolymère greffée ou copolymérisée avec un acide carboxylique insaturé, un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou leurs dérivés.

15

10. Compositions améliorées de bitume comprenant :

(A) 100 parties de bitume ;

(B) et/ou (B1) 0,5 à 4 parties ;

20

(B) désignant un copolymère d'une alpha oléfine, d'un epoxyde insaturé et d'un ester d'acide carboxylique insaturé, (B1) désignant un copolymère d'une alpha oléfine et d'un epoxyde insaturé et est différent de (B) ;

(D) 2 à 6 parties d'un élastomère thermoplastique

25

(C) et/ou (F) 0,5 à 5 parties ;

(C) désignant un copolymère d'une alpha oléfine et d'un ester d'acide carboxylique insaturé ; (F) désignant un copolymère éthylène / acétate de vinyle.

30

11. Compositions améliorées de bitume comprenant :

(A) 100 parties de bitume ;

(B) et/ou (B1) 0,5 à 4 parties, (B) désignant un copolymère d'une alpha oléfine, d'un epoxyde insaturé et d'un ester d'acide carboxylique insaturé ; (B1) désignant un copolymère d'une alpha oléfine et d'un epoxyde insaturé et est différent de (B).

35

(E) 0,5 à 4 parties d'un polymère réactif avec (B) ;

(D) 2 à 6 parties d'un élastomère thermoplastique ;

(C) et/ou (F) 0 à 5 parties, de préférence 0,5 à 5 parties ; (C) désignant un copolymère d'une alpha oléfine et d'un ester d'acide carboxylique insaturé ;

(F) désignant un copolymère éthylène / acétate de vinyle.

5

10

15

20

25

30

35

COPIE DE CONFIRMATION



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 95/00	A3	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/23840 (43) Date de publication internationale: 8 août 1996 (08.08.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00159 (22) Date de dépôt international: 30 janvier 1996 (30.01.96) (30) Données relatives à la priorité: 7/12757 30 janvier 1995 (30.01.95) JP 7/12758 30 janvier 1995 (30.01.95) JP (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; Dépt. Propriété Industrielle, 4-8, Cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR). ENTREPRISE JEAN LEFEBVRE [FR/FR]; 11, boulevard Jean-Mermoz, F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAILLET, Jérôme [FR/JP]; KRP Résidence 115, 39, Higashlommaeda-cho, Nishishichijo, Shimogyo-ku, Kyoto 600 (JP). KOMOR-NICKI, Jacques [FR/JP]; 10-8, Hamaashiya-cho, Ashiya-shi, Hyogo 659 (JP). MIYAKI, Yoshiyuki [JP/JP]; 3-12-14, Taishogun, Otsu, Shiga 520-21 (JP). MOHRI, Hiroshi [JP/JP]; 484-271, Nishisangao, Noda-shi, Chiba 278 (JP). SHIOJIRI, Kentaro [JP/JP]; 1-25-2, Akatsutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 156 (JP). TADA, Satoshi [JP/JP]; Corpo Sugiyama B-205, 797, Nase-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 245 (JP). PERRET, Patrice [FR/FR]; 7, parc		Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). GAZEAU, Sabine [FR/FR]; 29, rue Dareau, F-75014 Paris (FR). (74) Mandataire: NEEL, Henny; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR). (81) Etats désignés: CA, CN, CZ, EE, FI, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i> (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 26 septembre 1996 (26.09.96)
(54) Title: BITUMEN COMPOSITIONS (54) Titre: COMPOSITIONS DE BITUMES (57) Abstract <p>Improved bitumen compositions containing (A) 100 parts of bitumen, (B) 0.1-10 parts of an alpha-olefin copolymer, an unsaturated epoxy and an unsaturated carboxylic acid ester, (C) 0.1-10 parts of an alpha-olefin copolymer and an unsaturated carboxylic acid ester, (D) 0-10 parts of a thermoplastic elastomer, (E) 0-10 parts of a polymer reactive with (B), and (F) 0-10 parts of an ethylene/vinyl acetate copolymer. Such bitumens are storage-stable and rut-resistant.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne des compositions améliorées de bitumes comprenant: (A) 100 parties de bitume; (B) 0,1 à 10 parties d'un copolymère d'une alpha oléfine, d'un epoxyde insaturé et d'un ester d'acide carboxylique insaturé; (C) 0,1 à 10 parties d'un copolymère d'une alpha oléfine et d'un ester d'acide carboxylique insaturé; (D) 0 à 10 parties d'un élastomère thermoplastique; (E) 0 à 10 parties d'un polymère réactif avec (B); (F) 0 à 10 parties d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle. Ces bitumes sont stables au stockage et résistent à l'orniérage.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08L95/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 306 750 (J.L. GOODRICH ET AL.) 26 April 1994 ---	1-11
A	US,A,5 331 028 (JOSEPH L. GOODRICH) 19 July 1994 ---	1-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 53 (C-404) & JP,A,61 215658 (DAIYU KENSETSU K.K.), 25 September 1986, see abstract -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 1996

Date of mailing of the international search report

29. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

DAGMAR JÄRVMAN

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5306750	26-04-94	AU-B- 651807	04-08-94
		AU-B- 7164391	24-07-91
		CA-A- 2072579	30-06-91
		EP-A- 0507838	14-10-92
		WO-A- 9109907	11-07-91
		GB-A,B 2251015	24-06-92

US-A-5331028	19-07-94	NONE	

Dema internationale No
PCT/FR 96/00159

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

IPC 6 C08L95/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

IPC 6 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

A	US,A,5 306 750 (J.L. GOODRICH ET AL.) 26 avril 1994 (26.04.94) ---	1-11
A	US,A,5 331 028 (JOSEPH L. GOODRICH) 19 juillet 1994 (19.07.94) ----	1-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 53 (C-404) & JP,A,61 215658 (DAIYU KENSETSU K.K.) 25 septembre 1986 (25.09.86), voir résumé -----	1-11

☐ Voir la liste du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *A* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 Mai 1996 (15.06.96)

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29 Juillet 1996 (29.07.96)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale:
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fonctionnaire autorisé

DAGMAD 1501/MAH

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des. .e Internationale No

PCT/FR 96/00159

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5306750	26-04-94	AU-B- 651807	04-08-94
		AU-B- 7164391	24-07-91
		CA-A- 2072579	30-06-91
		EP-A- 0507838	14-10-92
		WO-A- 9109907	11-07-91
		GB-A,B 2251015	24-06-92

US-A-5331028	19-07-94	AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)